

PCT/JPG3/13317

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

17.10.03

RECEIVED

04 DEC 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年 1 1 月    1 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 3 2 0 4 5 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 3 2 0 4 5 5 ]

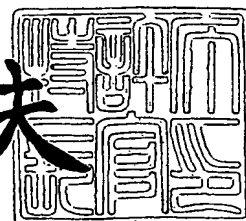
出    願    人            高 砂 香 料 工 業 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 6 3 4 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 PA622494

【提出日】 平成14年11月 1日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目 4 番 1 1 号 高砂香料工業株式会社 総合研究所内

【氏名】 伊藤 央徳

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目 4 番 1 1 号 高砂香料工業株式会社 総合研究所内

【氏名】 松嶋 義正

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市西八幡一丁目 4 番 1 1 号 高砂香料工業株式会社 総合研究所内

【氏名】 堀 容嗣

【特許出願人】

【識別番号】 000169466

【氏名又は名称】 高砂香料工業株式会社

【代表者】 新村 嘉也

【代理人】

【識別番号】 100102668

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐伯 憲生

【電話番号】 03-5205-2521

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 039251

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

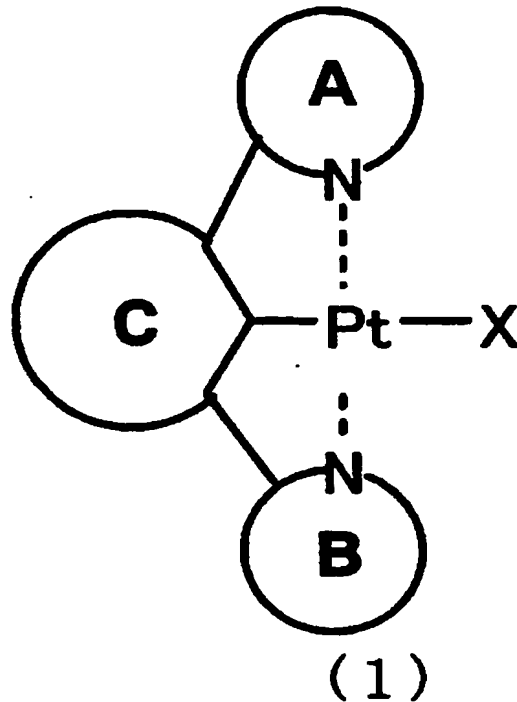
【書類名】 明細書

【発明の名称】 白金錯体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1)、

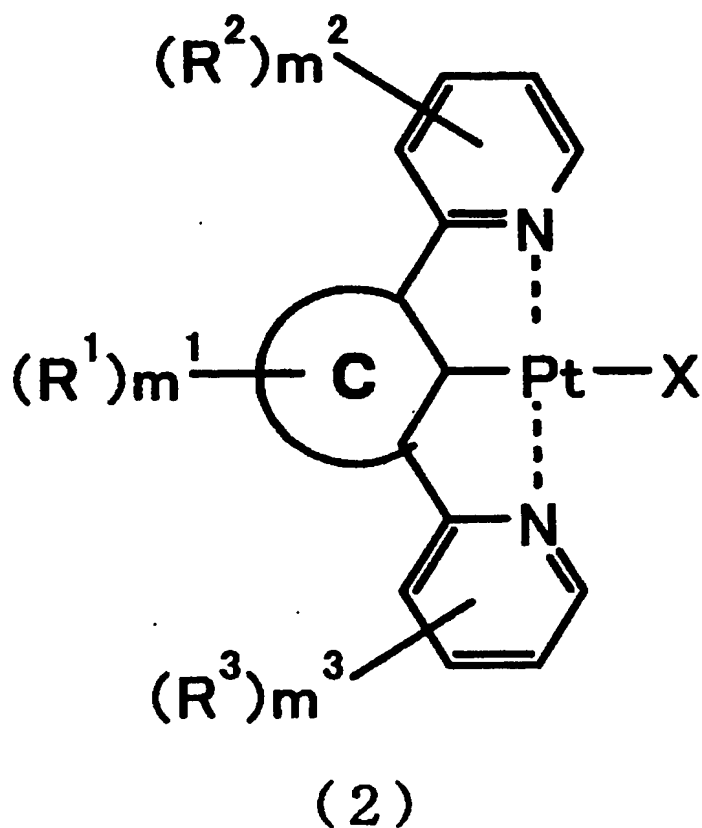
【化 1】



(式中、環A及び環Bは、同一又は異なって置換基を有してもよい含窒素複素環を示し、環Cは置換基を有してもよいアリール基又はヘテロアリール基を示す。Xはフッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子を示す。)で表される白金錯体。

【請求項 2】 下記一般式 (2)、

【化2】

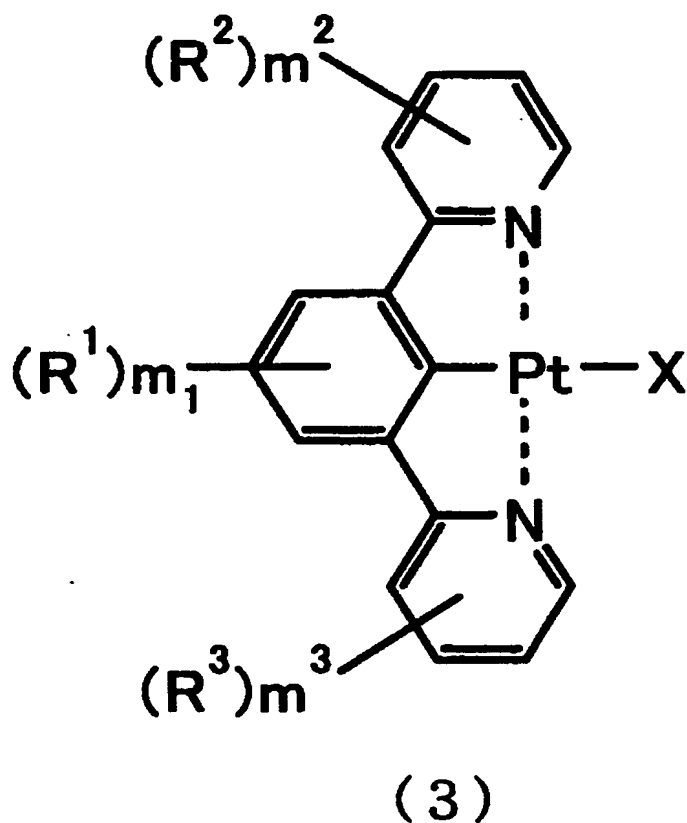


(式中、環Cはアリール基又はヘテロアリール基を示す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ同一または異なってもよく、それぞれ水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジアリールアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒド

ロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基、トリアルキルシリル基、トリアリールシリル基からなる群から選ばれる基、又は、 $R^1$ 基同士、 $R^2$ 基同士、 $R^3$ 基同士が一緒になってピリジン環又は環Cと縮合して縮合環構造を形成してもよい。 $X$ はフッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を示す。 $m^1$ は0～3の整数を表し、 $m^2$ および $m^3$ は0～4の整数を表す。)で表される白金錯体。

【請求項3】 下記一般式(3)、

【化3】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $X$ 、 $m^1$ 、 $m^2$ および $m^3$ は前記と同じ意味を表す。)

で表される白金錯体。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、電気エネルギーを光に変換して発光できる発光素子用材料として有用な白金錯体に関する。本発明の白金錯体は、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア等の分野に好適に使用できる新規発光材料として有用である。

## 【0002】

## 【従来の技術】

今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、中でも有機電界発光素子（以下、有機EL素子という）は、低電圧で高輝度の発光を得ることが出来る為、有望な表示素子として注目されており、例えば有機化合物の蒸着により有機薄膜を形成する発光素子が知られている（非特許文献1参照）。この文献に記載された発光素子はトリス（8-ヒドロキシキノリナト）アルミニウム錯体（以下、Alqとする）を電子輸送材料として用い、正孔輸送材料（例えばアミン化合物など）と積層させることにより、従来の単層型素子に比べて発光特性を大幅に向上させている。

近年、有機EL素子をカラーディスプレイへと適用する動きが活発に検討されているが、高機能カラーディスプレイを開発する為には、赤色、緑色、青色のそれぞれの発光素子の特性を向上させる必要がある。

発光素子特性向上の手段として、有機EL素子発光層に蛍光材料の他にリン光材料を利用することも提案されている（非特許文献2、及び非特許文献3参照）。一般にリン光の発光過程は、基底状態から励起状態に分子が励起され、続いて一重項励起状態から三重項励起状態へ項間交差と呼ばれる無放射遷移が起こる過程である。リン光は三重項状態から基底状態のルミネッセンスを示す。有機リン光物質の一重項状態と三重項状態とを利用すれば、高い発光効率が達成されると予想される（非特許文献4参照）。このことは有機EL素子の長寿命化にも寄与するものと考えられる。

上記リン光材料として、オルトメタル化イリジウム錯体であるトリス（2-フェニルピリジン）イリジウム錯体（Ir(ppy)<sub>3</sub>）からのリン光を利用した

緑色発光素子が報告されている（非特許文献5参照）。

#### 【0003】

白金錯体を用いた発光素子に着目してみると、プリンストン大学のグループが白金ポルフィリン錯体のリン光発光データを提示している（非特許文献2参照）。また、ビス(2-フェニルピリジン)白金錯体 ( $\text{Pt}(\text{ppy})_2$ ) やその類縁体の発光データも報告されている（非特許文献6参照）。

また、発光についての記載はないが白金錯体の合成例として、1, 3-ジ(2-ピリジル)フェニル白金クロライド・2水和物が合成された報告がある（非特許文献7参照）が、その無水物の合成例は報告されていない。

#### 【0004】

また、近年、フィルター用染料、色変換フィルター、写真感光材料染料、増感色素、パルプ染色用染料、レーザー色素、医療診断用蛍光薬剤、有機発光素子用材料等に蛍光を有する物質が種々用いられ、その需要が高まっており、新たな発光材料が望まれていた。

一方、有機発光素子において高輝度発光を実現しているものは有機物質を真空蒸着によって積層している素子であるが、製造工程の簡略化、加工性、大面積化等の観点から塗布方式による素子作製が望ましい。しかしながら、従来の塗布方式で作製した素子では特に発光効率の点において蒸着方式で作製した素子に劣っており、新規発光材料の開発が望まれていた。

#### 【0005】

##### 【非特許文献1】

Applied Physics Letters, 51,913(1987)

##### 【非特許文献2】

Nature, 395, 151(1998)

##### 【非特許文献3】

Applied Physics Letters, 74,442(1999)

##### 【非特許文献4】

Applied Physics Letters, 77,904(2000)

##### 【非特許文献5】



Applied Physics Letters, 75,4(1999)

【非特許文献 6】

Inorganic Chemistry, 23, 4249 (1984)

【非特許文献 7】

Organometallics 1999, 18, 3337-3341

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、発光特性、発光効率が良好な発光素子用材料として有用である新規な白金錯体を提供する。また、本発明は、各種分野での利用可能な新規な発光材料を提供する。

【0 0 0 7】

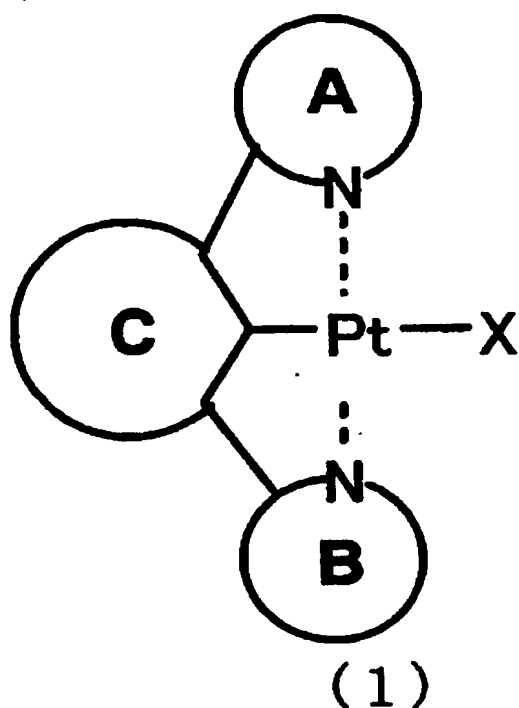
【課題を解決する為の手段】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、新規なオルトメタル化白金錯体が優れた発光特性および発光効率を有することを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明は、下記一般式 (1)、

【0 0 0 8】

【化4】



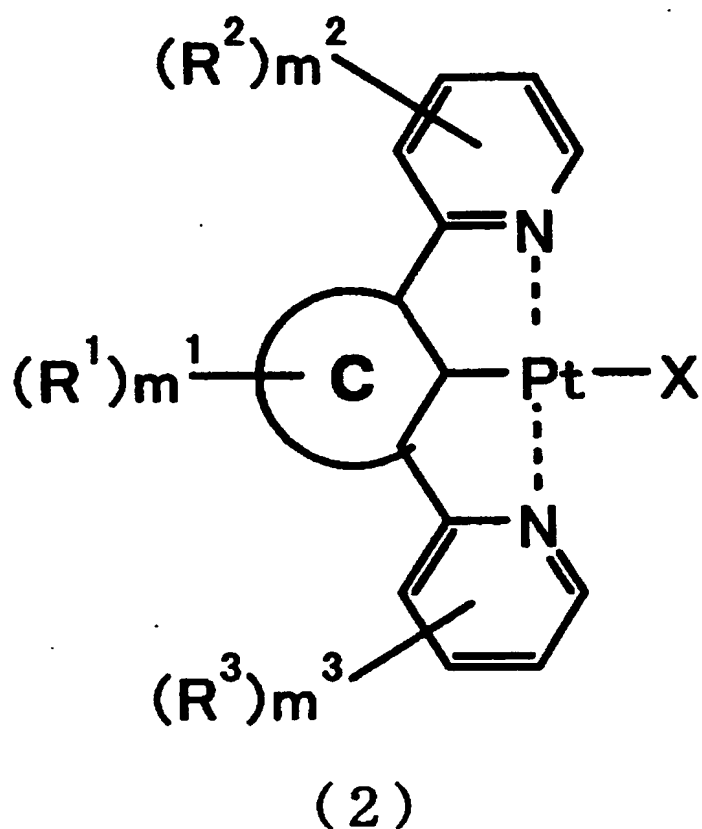
【0009】

(式中、環A及び環Bは、同一又は異なって置換基を有してもよい含窒素複素環を示し、環Cは置換基を有してもよいアリール基又はヘテロアリール基を示す。  
Xはフッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子を示す。)  
で表される白金錯体に関する。

より詳細には、本発明は、下記一般式(2)、

【0010】

【化5】



【0011】

(式中、環Cはアリール基又はヘテロアリール基を示す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ同一または異なってもよく、それぞれ水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジアリールアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシル基、メルカ

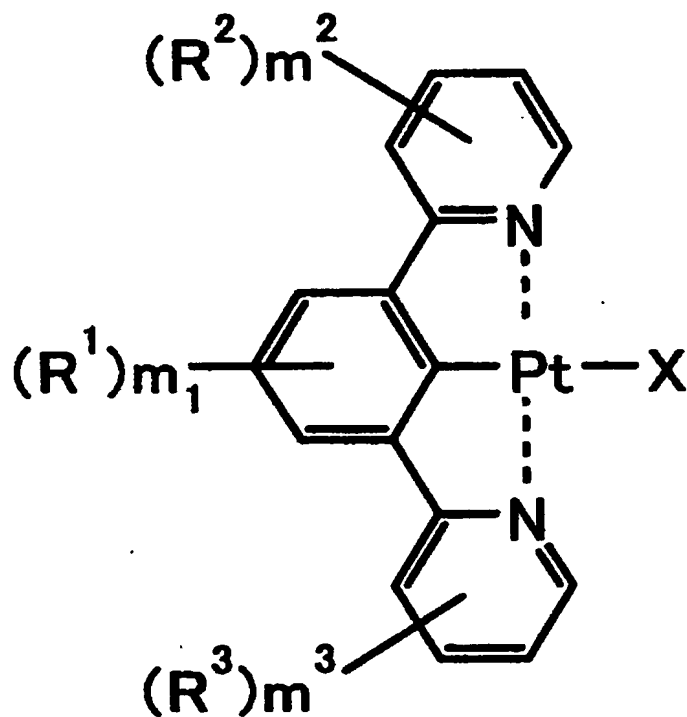
プト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基、トリアルキルシリル基、トリアリールシリル基からなる群から選ばれる基、又は、 $R^1$ 基同士、 $R^2$ 基同士、 $R^3$ 基同士が一緒になってピリジン環又は環Cと縮合して縮合環構造を形成してもよい。Xはフッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を示す。 $m^1$ は0～3の整数を表し、 $m^2$ および $m^3$ は0～4の整数を表す。)

で表される白金錯体に関する。

さらに詳細には、本発明は、下記一般式(3)、

【0012】

【化6】



(3)

【0013】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、X、 $m^1$ 、 $m^2$ および $m^3$ は前記と同じ意味を表す)

。)

で表される白金錯体に関する。

#### 【0014】

以下、本発明の白金錯体について詳細に説明する。本発明は、前記した一般式(1)、(2)又は(3)で表されるオルトメタル化白金錯体に関する。

ここでいうオルトメタル化錯体 (Orthometalated Complexes) とは、例えば、山本明夫著、「有機金属化学—基礎と応用—」、第150～232頁、裳華房社、1982年発行、エイチ、ヤーシン著、「配位化合物の光化学及び光物理学」(H.Yersin著、「Photochemistry and Photophysics of coordination Compounds」)、第71～77頁、第135～146頁、スプリンガー—ベラグ (Springer-Verlag) 社、1987年発行などに記載されている化合物群の総称である。

#### 【0015】

本発明の一般式(1)で表される白金錯体は、環A、環Bおよび環Cからなる3座配位子を有する白金錯体化合物である。

本発明の一般式(1)で表される白金錯体における環A及び環Bは、それぞれ独立して置換基を有してもよい含窒素複素環を示す。当該含窒素複素環としては、少なくとも1個の窒素原子を異種原子として有する複素環であり、さらに1個～3個の例えば窒素原子、酸素原子又は硫黄原子からなる異種原子を含有してもよい5～8員、好ましくは5又は6員の単環式、多環式又は縮合環式の複素環である。当該含窒素複素環の窒素原子は白金原子に配位することができるものである。多環式基や縮合環式基を形成する他の環としては前記した複素環式基や炭素環式基などが挙げられる。好ましい含窒素複素環としては、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、キナゾリン環、ナフチリジン環、シンノリン環、ピラゾール環などが挙げられる。

一般式(1)で表される白金錯体の環A及び環Bにおける含窒素複素環に結合する1個以上の水素原子は、置換基で置換されていてもよい。このような置換基としては、発光特性に悪影響を与えない基であれば特に制限はないが、好ましくは後述する一般式(2)で表される白金錯体におけるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>で説

明される基を挙げることができる。

【0016】

本発明の一般式(1)で表される白金錯体における環Cは、炭素原子で白金原子に結合する環であり、置換基を有してもよいアリール基又はヘテロアリール基を示す。当該アリール基としては、炭素数6～40、より好ましくは炭素数6～30、さらに好ましくは6～20の単環式、多環式又は縮合環式の炭素環式基が挙げられる。また、当該ヘテロアリール基としては、1個～3個の例えば窒素原子、酸素原子又は硫黄原子からなる異種原子を含有する、5～8員、好ましくは5又は6員の単環式、多環式又は縮合環式の複素環式基が挙げられる。当該複素環式基の多環式や縮合環式を形成する他の環としては前記した複素環式基や前記した炭素環式基などが挙げられる。好ましいアリール基又はヘテロアリール基を形成する環式基としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、キノリン環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、ピロール環、ピラゾール環、チオフェン環、フラン環などが挙げられる。

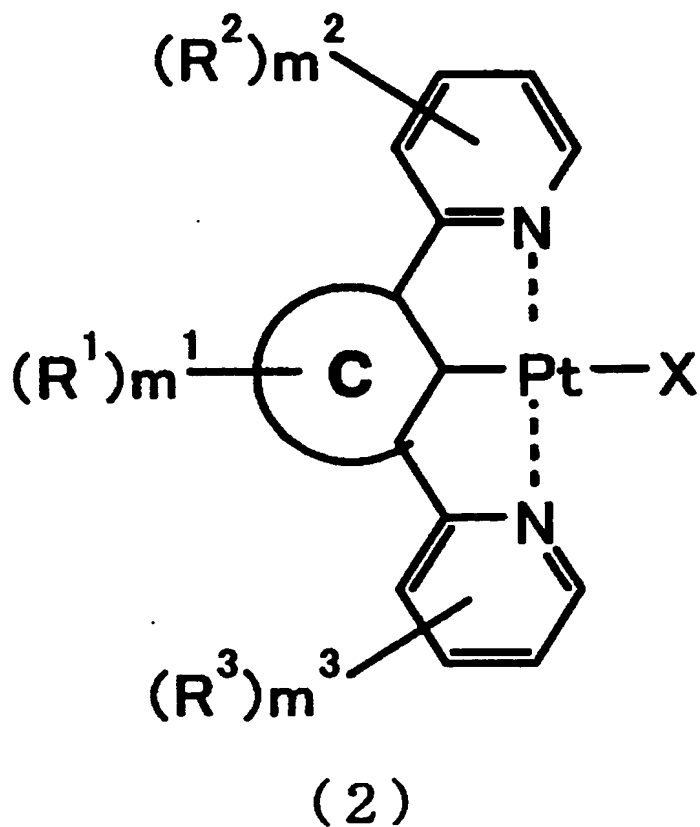
一般式(1)で表される白金錯体の環Cにおけるアリール基又はヘテロアリール基に結合する1個以上の水素原子は、置換基で置換されていてもよい。このような置換基としては、発光特性に悪影響を与えない基であれば特に制限はないが、好ましくは後述する一般式(2)で表される白金錯体におけるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>で説明される基を挙げることができる。

【0017】

本発明の白金錯体の好ましい形態としては、下記一般式(2)で表される2つのピリジン環と環Cからなる3座配位子を有する白金錯体が挙げられる。

【0018】

【化7】



【0019】

(式中、環Cはアリール基又はヘテロアリール基を示す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ同一または異なってもよく、それぞれ水素原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジアリールアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシル基、メル

カプト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基、トリアルキルシリル基、及びトリアリールシリル基からなる群から選ばれる基、又は、 $R^1$ 基同士、 $R^2$ 基同士、 $R^3$ 基同士が一緒になってピリジン環又は環Cと縮合して縮合環構造を形成してもよい。Xはフッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を示す。 $m^1$ は0～3の整数を表し、 $m^2$ および $m^3$ は0～4の整数を表す。)

本発明の一般式(2)で表される白金錯体における環Cは、前記した一般式(1)で表される白金錯体における環Cのアリール基又はヘテロアリール基と同様であり、具体的には、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、キノリン環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、ピロール環、ピラゾール環、チオフェン環、フラン環などが挙げられる。

#### 【0020】

本発明の一般式(2)で表される白金錯体の $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ における各基を説明する。

アルキル基としては、炭素数1～30、好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10の直鎖状若しくは分枝状又は環状のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、前記したアルキル基の1個以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子によりハロゲン化された基が挙げられ、具体的には、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等のパーフルオロ低級アルキル基が挙げられる。アラルキル基としては、前記したアルキル基の1個以上の水素原子が前記した炭素環式アリール基(当該アリール基は、前記したアルキル基、後述するアルコキシ基、ハロゲン原子などの置換基を有してもよい。)で置換された基が挙げられる。好ましいアラルキル基としては、置換基を有してもよい、炭素数7～30、好ましくは7～20、より好ましくは7～15のアリール化アルキル基が挙げられ、例えば、ベンジル基、4-メチルベンジル基、4-メトキシベンジル基などが挙げられる。アルケニル基としては、炭素数2～30、好ましくは炭素数2～



20、より好ましくは炭素数2～10の直鎖状又は分枝状の不飽和炭化水素基が挙げられ、例えば、ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基などが挙げられる。アルキニル基としては、炭素数2～30、好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～10の直鎖状又は分枝状の不飽和炭化水素基が挙げられ、例えば、プロパルギル基、3-ペンチン-1-イル基などが挙げられる。アリール基としては、前記したアリール基が挙げられ、好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、さらに好ましくは炭素数6～12のアリール基が挙げられ、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントラニル基などが挙げられる。当該アリール基は、前記したアルキル基、後述するアルコキシ基、ハロゲン原子などの置換基を有してもよい。

#### 【0021】

モノ又はジアルキルアミノ基としては、前記したアルキル基で1個又は2個の水素原子が置換されたアミノ基であり、例えば、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などが挙げられる。モノ又はジアラルキルアミノ基としては、前記したアラルキル基で1個又は2個の水素原子が置換されたアミノ基であり、例えば、ベンジルアミノ基、ジベンジルアミノ基などが挙げられる。モノ又はジアリールアミノ基としては、前記したアリール基で1個又は2個の水素原子が置換されたアミノ基であり、例えば、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基などが挙げられる。アルコキシ基としては、前記したアルキル基に酸素原子が結合した基であり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基などが挙げられる。アリールオキシ基としては、前記したアリール基に酸素原子が結合した基であり、例えば、フェニルオキシ基、トリルオキシ基、ナフチルオキシ基などが挙げられる。ヘテロアリールオキシ基としては、前記したヘテロアリール基に酸素原子が結合した基であり、例えば、2-ピリジルオキシ基、2-ピラジルオキシ基、2-ピリミジルオキシ基、2-キノリルオキシ基などが挙げられる。アシル基としては、水素原子、前記したアルキル基、アリール基又はアラルキル基を有するカルボン酸に由来するアシル基が挙げられ、例えば、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、ピバロイル基などが挙げられる。アルコキシカルボニル基としては、前記したアルキル

基に酸素原子及びカルボニル基（ $-O-CO-$ 基）が結合した基であり、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる。アリールオキシカルボニル基としては、前記したアリール基に酸素原子及びカルボニル基（ $-O-CO-$ 基）が結合した基であり、例えば、フェニルオキシカルボニル基、トリルオキシカルボニル基などが挙げられる。アシルオキシ基としては、前記したアシル基に酸素原子が結合した基であり、例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる。アシルアミノ基としては、アミノ基の1個の水素原子が前記したアシル基で置換されたアミノ基が挙げられ、例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる。

#### 【0022】

アルコキシカルボニルアミノ基としては、アミノ基の1個の水素原子が前記したアルコキシカルボニル基で置換されたアミノ基が挙げられ、例えば、メトキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、アミノ基の1個の水素原子が前記したアリールオキシカルボニル基で置換されたアミノ基が挙げられ、例えば、フェニルオキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。スルホニルアミノ基としては、アミノ基の1個の水素原子が前記したアルキル基、アリール基又はアラルキル基などが結合したスルホニル基で置換されたアミノ基が挙げられ、例えば、メタンスルホニルアミノ基、p-トルエンスルホニルアミノ基などが挙げられる。スルファモイル基としては、無置換のスルファモイル基又はアミノ基の1個又は2個の水素原子が前記したアルキル基、アリール基又はアラルキル基などで置換されたモノ又はジ置換スルファモイル基が挙げられ、例えば、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基などが挙げられる。カルバモイル基としては、無置換のカルバモイル基又はアミノ基の1個又は2個の水素原子が前記したアルキル基、アリール基又はアラルキル基などで置換されたモノ又はジ置換カルバモイル基が挙げられ、例えば、カルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基などが挙げられる。アルキルチオ基としては、前記したアルキル基に硫黄原子が結合した基であり、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基などが挙げられる。アリールチオ基としては、前

記したアリール基に硫黄原子が結合した基であり、例えば、フェニルチオ基などが挙げられる。ヘテロアリールチオ基としては、前記したヘテロアリール基に硫黄原子が結合した基であり、例えば、ピリジルチオ基、2-ベンズイミダゾリルチオ基、2-ベンズオキサゾリルチオ基、2-ベンズチアゾリルチオ基などが挙げられる。スルホニル基としては、前記したアルキル基、アリール基又はアラルキル基などが結合したスルホニル基が挙げられ、例えば、メタンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基などが挙げられる。スルフィニル基としては、前記したアルキル基、アリール基又はアラルキル基などが結合したスルフィニル基が挙げられ、例えば、メタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基などが挙げられる。ウレイド基としては、無置換のウレイド基又は2個の窒素原子に結合する水素原子の少なくとも1個の水素原子が前記したアルキル基、アリール基又はアラルキル基などで置換されたウレイド基であり、例えば、ウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基などが挙げられる。リン酸アミド基としては、リン酸アミド基の少なくとも1個の水素原子が前記したアルキル基、アリール基又はアラルキル基などで置換された基が挙げられ、例えば、ジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基などが挙げられる。

### 【0023】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。スルホ基は $-SO_3H$ 基であり、ヒドロキサム酸基は $-CO-NH-OH$ 基であり、スルフィノ基は $-SO_2H$ 基であり、ヒドラジノ基は $-NH-NH_2$ 基である。ヘテロ環基は、前記したヘテロアリール基であり、例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンズオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基などが挙げられる。トリアルキルシリル基としては、前記したアルキル基で3置換されたシリル基であり、例えば、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基などが挙げられる。トリアリールシリル基としては、前記したアリール基で3置換されたシリル基であり、例えば、トリフェニルシリル基などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されても良い。また、 $R^1$ 基同士、 $R^2$ 基同士、 $R^3$ 基同士が一緒になってピリジン環又は環Cと縮合して縮合環構造を

形成してもよい。

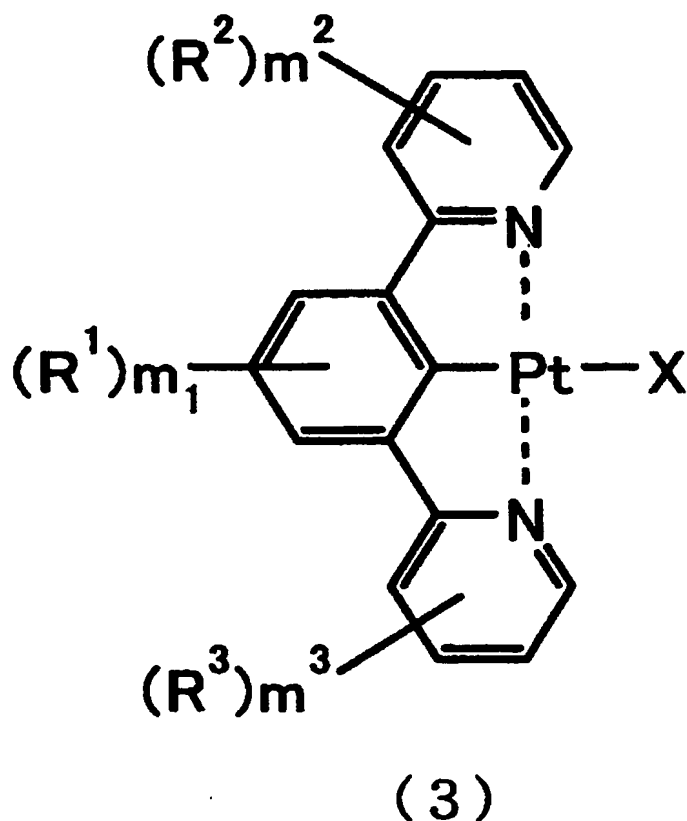
$m^1$  は 0～3 の整数を表し、 $m^2$  および  $m^3$  は 0～4 の整数を表し、 $m^1$  が 2～3、 $m^2$  および  $m^3$  が 2～4 の場合、複数個の  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  はそれぞれ同一または互いに異なっても良い。

【0024】

本発明の白金錯体のさらに好ましい形態としては、一般式 (3) で表される化合物が挙げられる。

【0025】

【化8】



【0026】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $X$ 、 $m^1$ 、 $m^2$  および  $m^3$  は前記と同様の意味を表す。)

本発明のオルトメタル化白金錯体における白金の価数には特に限定はないが、通常は二価が好ましい。

また、本発明の一般式（１）～一般式（３）で表される白金錯体はいずれも無水物である。水和物などの形で水を含有している錯体は、発光素子の材料として精製することが困難であるばかりでなく、水を含んでいるために発光素子材料としての物性が十分ではない。したがって、本発明の一般式（１）、一般式（２）及び一般式（３）で表される白金錯体は、水和された水を含有しない無水物であり新規な物質である。

#### 【0027】

本発明の白金錯体は、例えば以下のような方法で合成できる。すなわち、オーガノメタリックス、第18巻、第3337～3341頁（1999年）（*Organometallics* 1999, 18, 3337～3341）に記載のように、テトラクロロ白金酸カリウムのような白金化合物と1,3-ジ（2-ピリジル）ベンゼンのような配位子とを酢酸等の溶媒中で加熱攪拌することにより製造することができる。ここで用いられる原料の白金化合物としては、テトラクロロ白金酸カリウム、テトラプロモ白金酸カリウム、テトラクロロ白金酸ナトリウムのようなものが挙げられ、また、これらの水和物を用いても良い。また、反応溶剤としては酢酸、2-エトキシエタノール、アセトニトリル等を用いることができ、これらの溶剤には水を加えて含水溶媒として反応させてもよい。また、反応温度としては30～150℃、好ましくは70～100℃で行うことができる。この工程で得られる白金錯体は通常は水和物になっており、このままの状態では昇華等の精製を行うことが困難であることや水を含んでいるために発光素子材料として使用することができない。

水和水を除去するためには、グリニア（Grignard）試薬等の有機金属化合物で水和している水を除くことができる。また、この水和水を除く工程において、白金錯体水和物に結合しているハロゲン原子を別のハロゲン原子を含んだグリニア試薬を用い、0～80℃、好ましくは10～40℃程度の温度で反応させることにより、水和水の除去とハロゲン原子の交換を一度に行うことができる。ここで用いられるグリニア試薬としてはアルキルグリニア試薬、アリールグリニア試薬

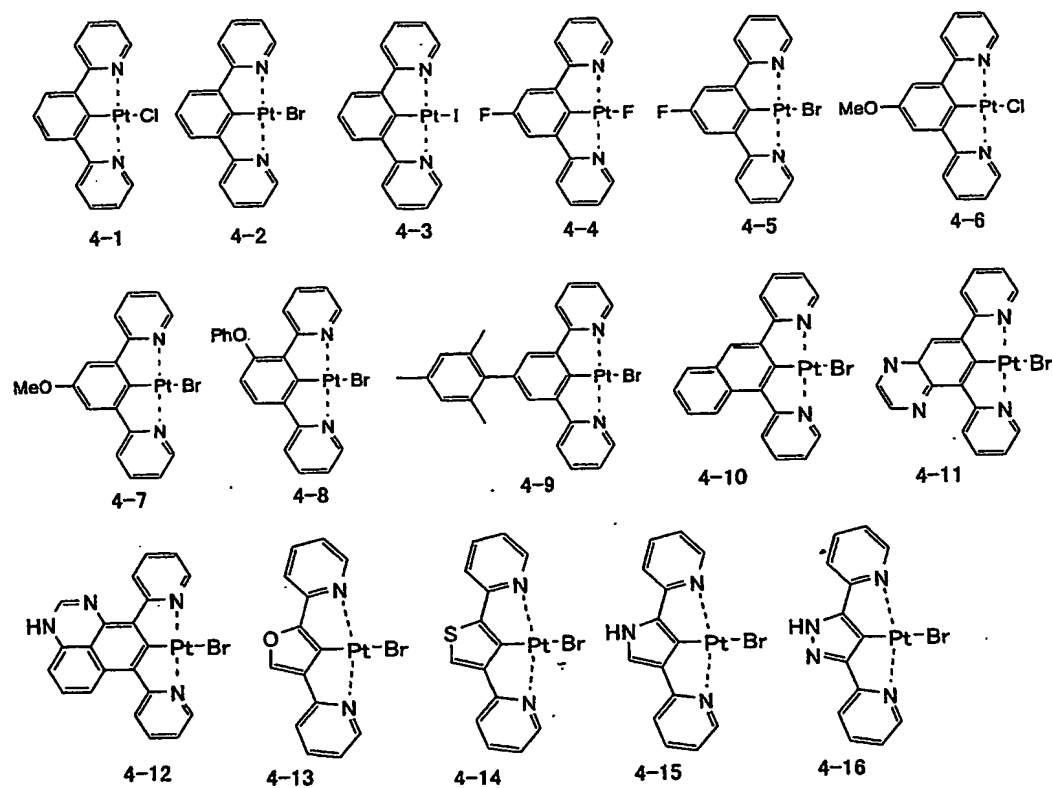
とも用いることができるが、アリールグリニア試薬が好ましく、特にフェニルグ  
リニア試薬が好ましい。

## 【0028】

本発明の化合物の具体例として次の化合物(4-1)～化合物(4-32)を  
例示するが、本発明の化合物はこれらの化合物に限定されない。

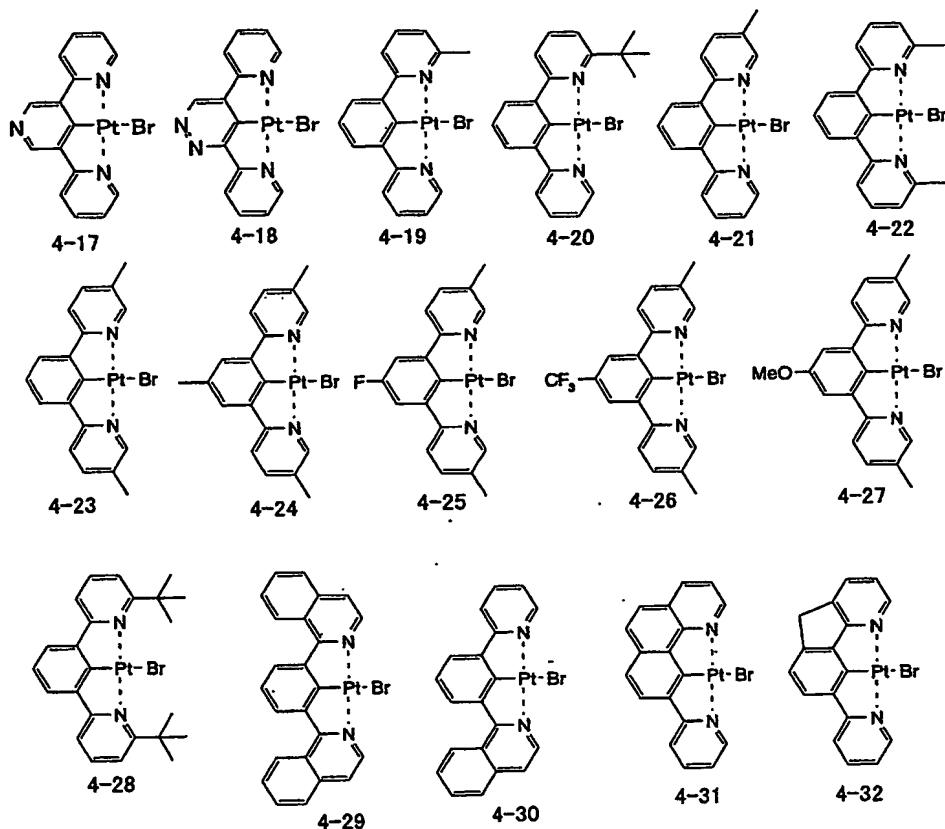
## 【0029】

## 【化9】



## 【0030】

## 【化10】



## 【0031】

次に、本発明の白金錯体を含有する発光素子に関して説明する。発光素子は、本発明の白金錯体を利用する素子であればシステム、駆動方法、利用形態など特に問わないが、本発明の白金錯体からの発光を利用するもの、または本発明の白金錯体を電荷輸送材料として利用する物が好ましい。代表的な発光素子としては有機EL素子を挙げることが出来る。

本発明の白金錯体を含有する発光素子の有機層の形成方法は、特に限定される物ではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、インクジェット法などの方法が用いられ、特性面、製造面で抵抗加熱蒸着、コーティング法が好ましい。

本発明の白金錯体を含有する発光素子は陽極、陰極の一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した素子であり、発光層の他、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有しても良く

、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えた物であっても良い。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることが出来る。

陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が 4 eV 以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（以下、ITO とする）等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらと ITO との積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性などの点から ITO が好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常 10 nm ~ 5  $\mu$  m の範囲が好ましく、より好ましくは 50 nm ~ 1  $\mu$  m であり、さらに好ましくは 100 nm ~ 500 nm である。

陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常 0.2 mm 以上、好ましくは 0.7 mm 以上のものを用いる。陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、たとえば ITO の場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルーゲル法など）、ITO 分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げ、発光効率を高めることも可能である。例えば ITO の場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

#### 【0032】

陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポ



テンシヤル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いる事ができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K等）およびそのフッ化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）及びそのフッ化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4 eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属等である。

陰極は、上記化合物及び混合物を含む積層構造を取ることも出来る。陰極の膜厚は材料により適時選択可能であるが、通常10 nm～5  $\mu$ mの範囲が好ましく、より好ましくは50 nm～1  $\mu$ mであり、さらに好ましくは100 nm～1  $\mu$ mである。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法等の方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することも出来る。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金で極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させても良い。陰極及び陽極のシート抵抗は低い方が好ましい。

### 【0033】

発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から電子を注入することが出来る機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することが出来るものであれば何でも良い。発光層の中には発光効率の高い蛍光材料及びリン光材料をドーピングすることができる。例えばベンゾオキサゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾピリジン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、

8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン誘導体、本発明の白金錯体等が挙げられる。上述した材料の一種または二種以上から成る単層構造であっても良いし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であっても良い。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲が好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、さらに好ましくは10 nm～500 nmである。発光層の作製方法は、特に限定されるものではないが、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等）、インクジェット法、LB法等の方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

#### 【0034】

正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであれば良い。具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリジン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、有機シラン誘導体、本発明の化合物等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5 μmの範囲が好ましく、より好ましくは5 nm～1 μmであり、さらに好ましくは10 nm～500 nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の一種または二種以上から成る単層構造であっても良いし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であっても良い。正孔注入層、正孔輸送層の作製方法は、真空蒸着法やLB法、前記の正孔注入輸送剤を溶媒に溶解ま

たは分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等）、インクジェット法等の方法が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することが出来、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

### 【0035】

電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものであれば良い。陽極から注入された正孔を障壁する機能を有する正孔ブロッキング層のイオン化ポテンシャルは、発光層のイオン化ポテンシャルよりも大きいものを選択する。

具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、多環系化合物、バソクプロイン等のヘテロ多環系化合物、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、アントラキノンジメタン誘導体、アントロン誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン誘導体、本発明の白金錯体等が挙げられる。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm～5  $\mu$  mの範囲が好ましく、より好ましくは5 nm～1  $\mu$  mであり、さらに好ましくは10 nm～500 nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の一種または二種以上から成る単層構造であっても良いし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であっても良い。電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、前記の正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト

ト法、ディップコート法等)、インクジェット法等の方法が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することが出来、樹脂成分としては正孔注入層及び正孔輸送層の場合に例示したものが適用できる。

#### 【0036】

保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであれば良い。具体例としては、In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, Al, Ti, Ni等の金属、MgO, SiO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO, NiO, CaO, BaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>等の金属酸化物、MgF<sub>2</sub>, LiF, AlF<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも一種のコモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE(分子線エピタキシ)法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法(高周波励起イオンプレーティング法)、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法を適用できる。

#### 【0037】

##### 【実施例】

以下、本発明について参考例、実施例、使用例などの具体例を挙げ、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、実施例中において物性の測定に用いた装置は以下の通りである。

1) <sup>1</sup>H-NMRスペクトル: GEMINI 200型装置(バリアン社製)又は  
DRX-500型装置(ブルカー社製)

内部標準物質: テトラメチルシラン

2) 有機元素分析: CHNコーダーMT-5型装置 (柳本社製)

3) 吸収スペクトル解析: V-550 (JASCO製)

4) 発光スペクトル解析: F-4500 (日立製)

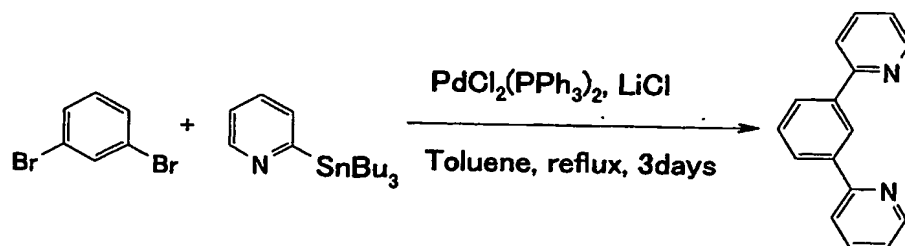
### 【0038】

参考例1 1, 3-ジ(2-ピリジル)ベンゼンの製造

オーガノメタリックス、第18巻、第3337-3341頁(1999年) (Organometallics 1999, 18, P3337-3341) の記載に従い、下記の反応式に従って製造した。

### 【0039】

【化11】



### 【0040】

1, 3-ジブロモベンゼン 2.5 g と (2-ピリジル) トリブチルスタナン 7.9 g、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロパラジウム 0.60 g、塩化リチウム 0.45 g にトルエン 25 ml を混合し 3 日間、還流撹拌した。室温に冷却した後水洗を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し無色液体として標記の目的化合物を 1.4 g 得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$

7.22-7.29 (m, 2H), 7.59 (t,  $J=7.8\text{Hz}$ , 1H), 7.73-7.87 (m, 4H),

8.07 (dd,  $J=1.8\text{Hz}, 7.8\text{Hz}$ , 2H), 8.61-8.76 (m, 3H)

### 【0041】

参考例2 1-フルオロ-3, 5-ジ(2-ピリジル)ベンゼンの製造

参考例1と同様の方法により、1-フルオロ-3, 5-ジブロモベンゼン 1.4 g と (2-ピリジル) トリブチルスタナン 5.0 g、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロパラジウム 0.38 g、塩化リチウム 0.28 g にトルエン 1

4 ml を混合し 3 日間、還流撹拌した。室温に冷却した後水洗を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し白色固体として標記の目的化合物を 1.2 g 得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$

7.22-7.32 (m, 2H), 7.77-7.83 (m, 4H), 8.44 (t,  $J=1.4\text{Hz}$ , 1H),

8.73 (dt,  $J=4.8\text{Hz}, 1.6\text{Hz}$ , 2H)

【0042】

参考例 3 1-メトキシ-2, 4-ジ(2-ピリジル)ベンゼンの製造

参考例 1 と同様の方法により、2, 4-ジプロモアニソール 5.0 g と (2-ピリジル) トリブチルスタナン 6.9 g、ビス(トリフェニルホスフィン)ジクロロパラジウム 1.0 g、塩化リチウム 0.8 g にトルエン 50 ml を混合し 3 日間、還流撹拌した。室温に冷却した後水洗を行い、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し無色液体として標記の目的化合物を 2.9 g 得た。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$

3.92 (s, 3H), 7.09-7.27 (m, 3H), 7.67-7.87 (m, 4H),

8.11 (dd,  $J=2.6\text{Hz}, 8.6\text{Hz}$ , 1H), 8.37 (d,  $J=2.4\text{Hz}$ , 1H),

8.64-8.74 (m, 2H)

【0043】

実施例 1 白金錯体 (4-1) の製造

参考例 1 で製造した 1, 3-ジ(2-ピリジル)ベンゼン 0.28 g、及びテトラクロロ白金酸カリウム 0.5 g を酢酸 10 ml に混合し、80℃で 3 日間、撹拌した。室温に冷却した後、沈殿した固体を濾別し乾燥させて黄色固体として白金錯体 (4-1) の 2 水和物を 0.44 g 得た。

元素分析: 計算値 (C, 38.60; H, 3.04; N, 5.63)

実測値 (C, 38.27; H, 2.94; N, 5.50)

得られた化合物 (4-1) の二水和物 0.20 g、及びエチルマグネシウムクロリドのテトラヒドロフラン溶液 (2.00M) 1.3 ml をテトラヒドロフラン 10 ml に混合し、二時間室温にて撹拌した。反応溶液を塩化メチレンで抽出した後、中性シリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン/メタノール

=1/0~20/1)を行うことにより黄色固体として目的の化合物(4-1)を0.10g得た。

元素分析: 計算値(C, 41.61; H, 2.40; N, 6.07)

実測値(C, 41.58; H, 2.35; N, 5.94)

#### 【0044】

#### 実施例2 白金錯体(4-2)の製造

実施例1の前半部分で得られた白金錯体(4-1)の二水和物0.87g、及びフェニルマグネシウムプロミドのテトラヒドロフラン溶液(1.04M)9mlをテトラヒドロフラン22mlに混合し、3時間、加熱還流した。室温に冷却した後反応溶液を塩化メチレンで抽出し、中性シリカゲルカラムクロマトグラフィー(塩化メチレン/メタノール=1/0~20/1)を行うことにより黄色固体として目的の白金錯体(4-2)を0.26g得た。

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$

7.32 (t,  $J=7.7\text{Hz}$ , 1H), 7.52-7.55 (m, 2H), 7.76 (d,  $J=7.7\text{Hz}$ , 2H),

8.10-8.12 (m, 2H), 8.19 (dt,  $J=1.6\text{Hz}, 7.9\text{Hz}$ , 2H), 9.27-9.40 (m, 2H)

元素分析: 計算値(C, 37.96; H, 2.19; N, 5.53%)

実測値(C, 37.89; H, 2.13; N, 5.13%)

本化合物の溶液蛍光スペクトルを測定したところ、蛍光の $\lambda_{\text{max}}=491.4\text{nm}$ ,  $523.6\text{nm}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )であった。

#### 【0045】

#### 実施例3 白金錯体(4-3)の製造

ヨードベンゼン1.1gのテトラヒドロフラン溶液20mlを、マグネシウム0.13gに滴下し、フェニルマグネシウムヨードを製造した。反応溶液に実施例1の前半部分で得られた白金錯体(4-1)の二水和物0.44gを添加し、3時間、還流撹拌した。室温に冷却した後に反応溶液を塩化メチレンで抽出し、中性シリカゲルカラムクロマトグラフィー(塩化メチレン/メタノール=1/0~20/1)を行うことにより黄色固体として目的の白金錯体(4-3)を0.10g得た。

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$

7.36 (t,  $J=7.7\text{Hz}$ , 1H), 7.49-7.52 (m, 2H), 7.77 (d,  $J=7.7\text{Hz}$ , 2H),  
8.10-8.13 (m, 2H), 8.17 (dt,  $J=1.6\text{Hz}, 7.5\text{Hz}$ , 2H),  
9.61-9.71 (m, 2H)

元素分析: 計算値 (C, 34.73; H, 2.00; N, 5.06%)

実測値 (C, 34.70; H, 2.25; N, 4.96%)

#### 【0046】

#### 実施例4 白金錯体(4-5)の製造

参考例2で製造した1-フルオロ-3, 5-ジ(2-ピリジル)ベンゼン0.41g、及びテトラクロロ白金酸カリウム0.68gを酢酸14mlに混合し、90℃で3日間、撹拌した。室温に冷却した後、沈殿した固体を濾別し乾燥させて黄色固体を0.56gを得た。

得られた黄色固体0.40gとフェニルマグネシウムプロミドのテトラヒドロフラン溶液(1.04M)2.4mlとをテトラヒドロフラン8mlに混合し、3時間、撹拌した。反応溶液を塩化メチレンで抽出し、中性シリカゲルカラムクロマトグラフィー(塩化メチレン/メタノール=1/0~20/1)を行うことにより黄色固体として目的の白金錯体(4-5)を0.11g得た。

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$

7.56-7.59 (m, 2H), 7.77 (d,  $J=10.3\text{Hz}$ , 2H), 8.15-8.24 (m, 4H),  
9.27-9.43 (m, 2H)

#### 【0047】

#### 使用例1

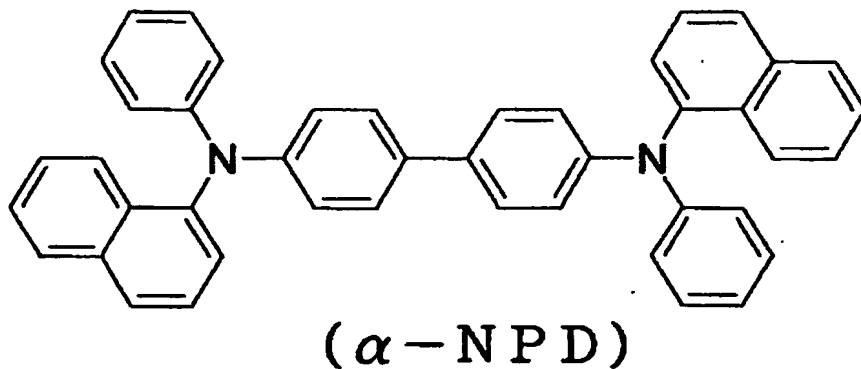
図1に示す構成の有機EL素子を作製した。ガラス基板(g)上に、陽極(ITO)(f)と、正孔輸送層(e)と、ホスト材料とドープ材料からなる発光層(d)と、正孔ブロック層(c)と、電子輸送層(b)と、陰極(Al/LiF)(a)とが、ガラス基板(g)側から順に形成されて構成されており、陽極(f)と陰極(a)には、それぞれリード線が接続されて陽極(f)と陰極(a)との間に電圧を印加できるようになっている。

陽極(f)はITO膜であり、ガラス基板(g)に被着されている。正孔輸送層(e)は、下記化合物( $\alpha$ -NPD)



【0048】

【化12】



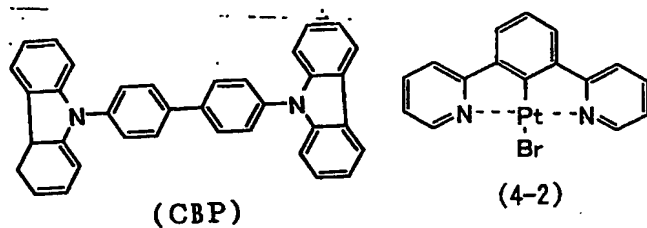
【0049】

で表される有機化合物を真空蒸着法にて、陽極（f）上に40 nmの厚さで形成した。

ホスト材料とドープしたリン光発光材料を含む発光層（d）は、それぞれ下記化合物（CBP）、実施例2で得られた化合物（4-2）

【0050】

【化13】



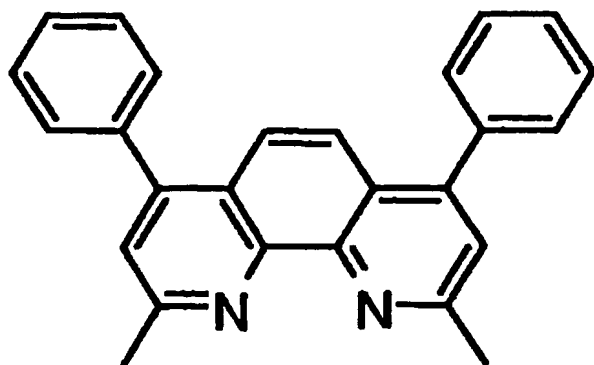
【0051】

で示されるそれぞれの有機化合物を同時に真空蒸着法（ドープ3%）にて、正孔輸送層（e）上に35 nmの厚さで形成した。

正孔ブロッキング層（c）は、下記化合物（BCP）

【0052】

【化14】



(BCP)

【0053】

を真空蒸着法にて、発光層 (d) に40 nmの厚さで形成した。

電子輸送層 (b) はAlqを真空蒸着法にて、35 nmの厚さで形成した。

陰極 (a) は、電子輸送層 (b) 側から順に、LiFを0.5 nm、Alを160 nm形成した積層体により構成した。なお、この使用例に係る有機EL素子の有機化合物層および陰極の各層を真空蒸着するときの真空度は $8 \times 10^{-5}$  Paであった。

得られた有機EL素子の陽極 (ITO) (f) 側にプラス、陰極 (Al/LiF) (a) 側にマイナスの電圧を印加したところ、非常に低い電圧から安定な発光が確認された。また、わずか5 Vの印加電圧で $200 \text{ cd/m}^2$ という非常に高い輝度が達成され、素子の発光量子効率、輝度 $100 \text{ cd/m}^2$ において8.3%と高効率であった。さらに、発光層 (d) に用いた化合物 (4-2) に起因する緑色発光 (発光ピーク波長: 500 nm) が得られた。

上記使用例1で作製した有機EL素子特性をまとめて、次の表1に示す。

【0054】

【表 1】

表 1. 作製した素子の特性

使用 例 番 号	素子構造				特性		
	正孔 輸送層	発光層	正孔 ブロック層	電子 輸送層	CIE・色度点 @100cd/m <sup>2</sup>	外部量子効 率 @100cd/m <sup>2</sup> (%)	発光効率 @100cd/m <sup>2</sup> (lm/W)
1	α-NPD	3% (4-2) :CBP	BCP	Alq <sub>3</sub>	0.26, 0.60	8.3	13

【0055】

使用例 2～4

使用例 1 において化合物 (4-2) の代わりに、実施例 1 で得られた化合物 (4-1)、又は実施例 3 で得られた化合物 (4-3) を用いた以外は使用例 1 と同様にして使用例 2 及び使用例 3 の素子を作成した。また、同様に化合物 (4-3) を 6% 用いて使用例 4 の素子を作製した。これらの EL 特性を評価した。

使用例 2～4 で作製した有機 EL 素子の特性をまとめて、次の表 2 に示す。

【0056】

【表 2】

表 2. 作製した素子の特性

使用 例 番 号	素子構造				特性		
	正孔 輸送層	発光層	正孔 ブ ロ ッ ク 層	電子 輸送層	CIE 色度点 @100cd/m <sup>2</sup>	外部量子効率 @100cd/m <sup>2</sup> (%)	発光効率 @100cd/m <sup>2</sup> (lm/W)
2	α-NPD	3% 4-1: CBP	BCP	Alq <sub>3</sub>	0.26, 0.60	6.6	11.1
3	α-NPD	3% 4-3: CBP	BCP	Alq <sub>3</sub>	0.27, 0.60	5.8	6.1
4	α-NPD	6% 4-3: CBP	BCP	Alq <sub>3</sub>	0.28, 0.60	5.9	6.3

【0057】

これらの結果、本発明の化合物を使用した EL 素子は極めて優れた特性を示すものであることがわかった。

【0058】

## 【発明の効果】

本発明の化合物は、発光材料として有用であり、特に有機 EL 用材料として高効率 EL 素子を作製できる。

**【図面の簡単な説明】****【図 1】**

図 1 は、本発明の白金錯体を用いた有機 E L 素子の構成例を示す図である。

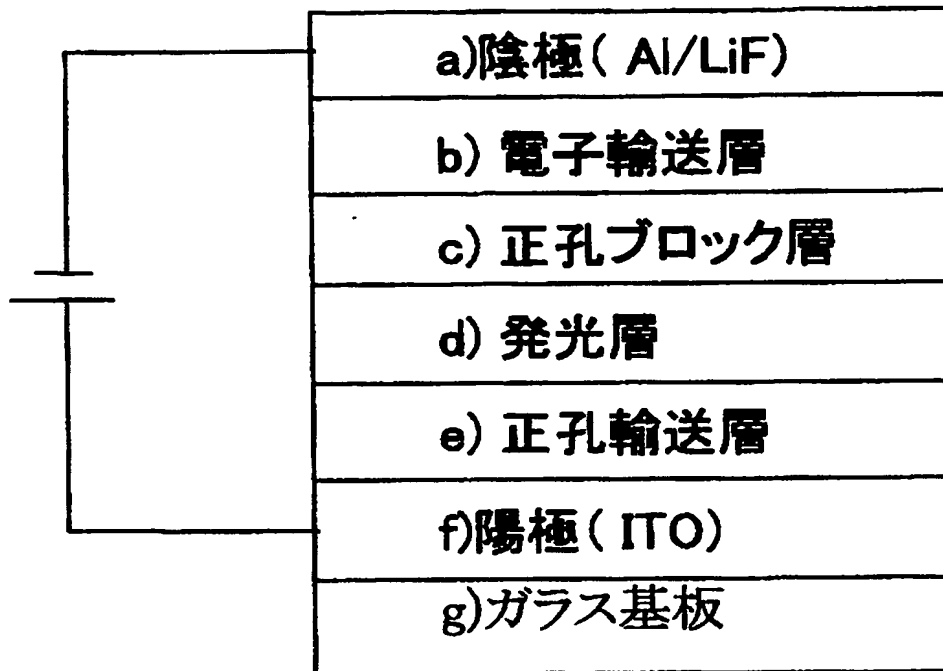
**【符号の説明】**

- (a) 第 2 電極（金属電極、陰極）、
- (b) 電子輸送層正孔輸送層、
- (c) 正孔ブロック層、
- (d) 発光層（ホスト材料とドープ材料）、
- (e) 正孔輸送層、
- (f) 第 1 電極（透明電極、陽極）、
- (g) ガラス基板。

【書類名】

図面

【図 1】



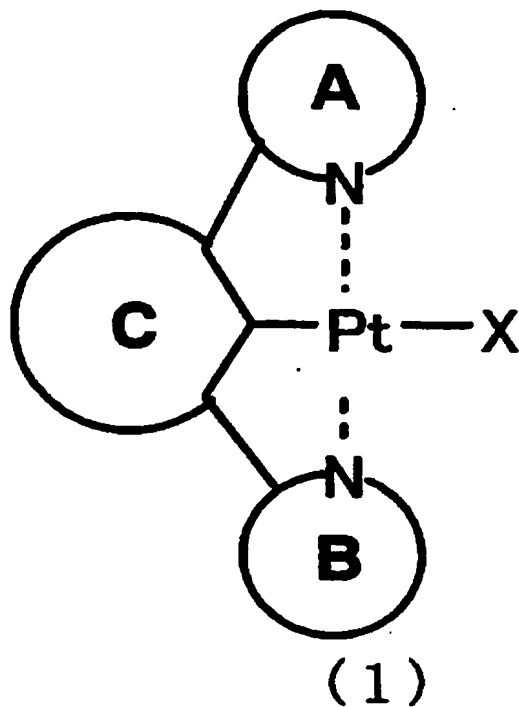
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、発光特性、発光効率が良好な発光素子用材料として有用である新規な白金錯体を提供する。

【解決手段】 本発明は、下記一般式（1）、

【化1】



（式中、環A及び環Bは、同一又は異なって置換基を有してもよい含窒素複素環を示し、環Cは置換基を有してもよいアリール基又はヘテロアリール基を示す。

Xはフッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子を示す。）

で表される無水の白金錯体に関する。

【選択図】 なし

特願 2002-320455

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000169466]

1. 変更年月日 1998年11月26日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都大田区蒲田5丁目37番1号 ニッセイアロマスクエア  
17・18階  
氏 名 高砂香料工業株式会社
2. 変更年月日 1999年 3月 4日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都大田区蒲田五丁目37番1号  
氏 名 高砂香料工業株式会社